

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 9일 (09.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/102201 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/007836
- (22) 국제출원일: 2014년 8월 22일 (22.08.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0167145 2013년 12월 30일 (30.12.2013) KR
- (71) 출원인: 삼성정밀화학 주식회사 (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD) [KR/KR]; 680-090 울산시 남구 여천로 217번길 19, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 심규은 (SHIM, Kyu Eun); 301-837 대전시 중구 유천로 17번길 54, Daejeon (KR). 이주명 (LEE, Ju Myeung); 361-300 충청북도 청주시 흥덕구 덕암로 108번길 44 현대아이파크 105동 1203호, Chungcheongbuk-do (KR). 장동규 (CHANG, Dong Gyu); 301-131 대전시 중구 계룡로 904번길 127 한신보르미아파트 201동 104호, Daejeon (KR). 양우영 (YANG, Woo Young); 302-747 대전시 서구 청사서로 70 무궁화아파트 102동 103호, Daejeon (KR).

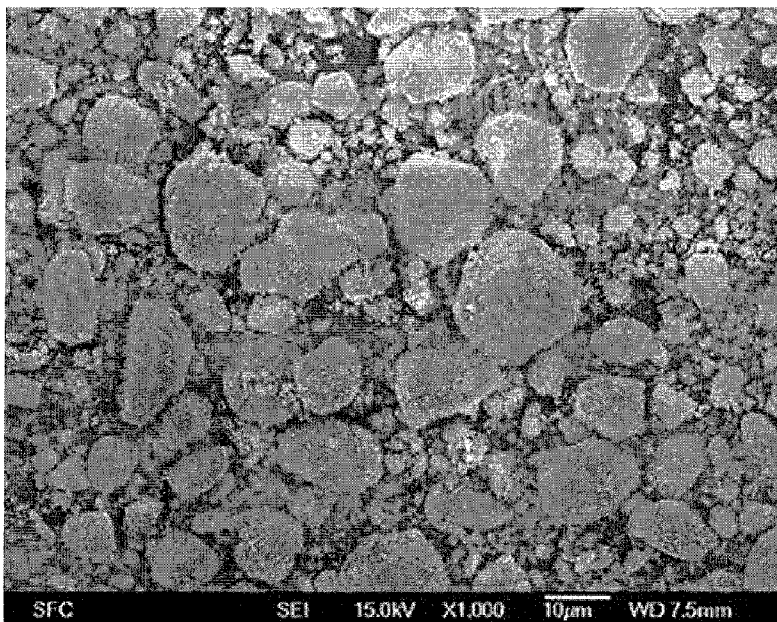
- (74) 대리인: 특허법인 티엔아이 (TNI IP LAW FIRM); 135-848 서울시 강남구 역삼로 558, 7층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법 및 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a production method for a negative electrode active material for a lithium secondary battery, and to a lithium secondary battery, and provides a production method for a lithium secondary battery negative electrode active material that is produced by mechanically grinding or crushing, in dry or wet conditions, particulate silicon which is in a secondary particle state formed by agglomerating crystalline and non-crystalline primary Si particles.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법 및 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 결정질 및 비결정질 Si 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 미립자상 실리콘을 건식 또는 습식 조건 하에서 기계적 분쇄 또는 해쇄하여 제조되는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법 및 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법 및 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 Si 나노입자의 표면 산화를 최소화할 수 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전자, 정보통신 산업은 전자기기의 휴대화, 소형화, 경량화 및 고성능화를 통하여 급속한 발전을 보이고 있고, 이들 전자기기의 전원으로써 고용량, 고성능을 구현할 수 있는 리튬 이차전지에 대한 수요가 급증하고 있다. 리튬 이온의 흡장(Intercalation), 방출(Deintercalation)을 통해 충·방전을 거듭하며 사용되는 리튬 이차전지는 정보통신을 위한 휴대용 전자기기는 물론 전기자동차 등 중대형 디바이스의 필수적 전원으로 자리 잡고 있다.
- [3] 리튬 이차전지의 대표적인 음극소재로 흑연계의 음극 활물질이 많이 이용되어왔으나 이론용량이 372mAh/g으로 제한적이어서 고용량 소재인 실리콘이나 주석 또는 이들과 금속성 복합체에 대한 연구가 진행되고 있다. 또한 고용량과 화학적 안정성을 고려한 티타늄과 아연산화물 그리고 이들의 높은 비표면적을 갖는 나노 구조체 변화에 대한 관심이 높아지고 있다.
- [4] 특히 실리콘은 리튬과 반응에 의해 이론용량이 약 4200mAh/g를 갖는 리튬 이차전지의 고용량 음극 활물질 중 하나이다.
- [5] 그러나, 실리콘은 리튬과의 반응시 결정구조에 변화가 야기되며, 충전시 실리콘은 리튬을 최대량 흡수 저장하면, $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 로 전환되는데, 이때 부피 팽창 전 실리콘의 부피에 비해 약 4.12배까지 팽창한다. 실리콘의 부피 팽창시 가해지는 기계적 응력(mechanical stress)은 전극 내부와 표면에 크랙(crack)을 발생시키고, 방전에 의하여 리튬 이온이 방출되면 실리콘은 다시 수축된다. 이러한 충·방전 사이클을 반복하게 되면 음극 활물질의 미분화(pulverization)가 발생하고, 미분화된 음극 활물질이 응집되어 전류 집전체로부터 전기적으로 탈리되는 현상을 야기한다. 또한, 음극 활물질 상호간 접촉 계면의 큰 변화에 따른 저항 증가로 인해, 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되어 사이클 수명이 짧아지는 문제점을 가지고 있다.
- [6] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 입자의 크기를 줄여 Si 금속재료의 급격한 부피변화를 제어하는 방법이 시도되었는데, 그 방법으로서 Si를 기계적으로 미세하게 분쇄한 후 전도성 물질 내에 분산시켜 Si-C 복합체를 제조하여 음극 활물질로 사용하는 방법이 시도된바 있다. 구체적으로, 실리콘을 나노 입자화하는 과정에서 표면이 쉽게 산화되어 실리콘 입자에 산화 피막을

형성하게 되고, 이로 인해 전지의 초기 충·방전 효율이 저하되며, 전지용량 또한 감소되었다. 이러한 표면 산화로 인한 문제점은 특히 입자의 사이즈가 나노 스케일로 작아질 경우 금속 부피에 대한 산화피막 부피의 분율이 커지면서 더욱더 큰 문제가 된다.

- [7] 산화피막 형성을 억제하고 도전성을 개선할 목적으로, 특허문헌 1(일본특허공개 2000-215887호)은 Si입자 표면을 화학 증착법에 의해 탄소층으로 피복하는 방법을 기재하고 있다. 그러나, 실리콘 음극이 극복해야 할 과제인 충·방전에 수반되는 큰 체적 변화의 완화, 이에 수반되는 집전성의 열화와 사이클 특성 저하를 방지할 수는 없었다.
- [8] 이 밖에도 특허문헌 2(일본특허공개 2005-190902호)에 실리콘 활물질의 적층구조를 고안하여 체적 팽창을 완화하는 방법에 대해 개시하고 있고, 특허문헌 3(일본특허공개 2006-216374호)는 실리콘 입자로 이루어진 핵부와 다공질 외곽부 사이에 빈 공간을 두어 체적변화를 흡수하는 방법에 대해 개시하고 있다. 그러나, 이상과 같이 실리콘 표면을 피복하여 음극재의 사이클 특성을 높이는 방법은 공정 자체가 경제적으로 비효율적이고, 실리콘 본래의 이론용량에 매우 못 미치는 낮은 용량 정도를 발휘할 수 있는 것에 지나지 않아 전지성능이 낮았다.
- [9] 이에 리튬 이차전지 충·방전시 수반되는 실리콘 입자의 체적변화를 완화하여, 실리콘 입자의 미분화 현상을 저감시킬 수 있고, 공정이 단순하며, 휴대전화나 전기자동차 등과 같이 반복의 사이클 특성이 중요시되는 용도에 적합한 리튬 이차전지용 음극 활물질 개발이 요망되고 있다.
- [10] [선행기술문헌]
- [11] [특허문헌]
- [12] (특허문헌 1) JP2000-215887 A
- [13] (특허문헌 2) JP2005-190902 A
- [14] (특허문헌 3) JP2006-216374 A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명은 Si 나노입자의 표면 산화를 최소화할 수 있는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [16] 본 발명은 또한 상기 방법으로 제조된 리튬 이차전지용 음극 활물질을 포함함으로써 전지의 초기효율 및 수명 유지율을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [17] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 결정질 및 비결정질 Si 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 미립자상 실리콘을 건식 또는 습식 조건 하에서 기계적 분쇄 또는 해쇄하여 제조되는 리튬 이차전지용 음극

활물질의 제조방법을 제공한다.

- [18] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조되는 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [19] 금속 실리콘은 분쇄 과정을 통해서 쉽게 나노입자가 제조 가능하지만 그 과정에 수반되는 실리콘의 표면 산화로 인해 전지 성능이 저하되는 문제점이 있다. 이에 폴리실리콘 제조 시 부산물로 생성되는 결정질 또는 비결정질의 Si 1차 입자가 응집된 2차 입자를 분쇄 혹은 해쇄함으로써 실리콘 표면의 산화가 최소화된 Si 나노입자를 얻을 수 있다. 또한 이를 음극 활물질로 이용함으로써 리튬 이차전지의 초기효율 및 수명특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1 및 2 는 실시예 1에서 제조된 실리콘 입자의 SEM 분석 사진이다.
 [21] 도 3 및 4 는 실시예 2에서 제조된 실리콘 입자의 SEM 분석 사진이다.
 [22] 도 5 및 6 은 비교예 1에서 사용한 실리콘 입자의 SEM 분석 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 본 발명은 결정질 및 비결정질 Si 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 미립자상 실리콘을 건식 또는 습식 조건 하에서 기계적 분쇄 또는 해쇄하여 제조되는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [24] 상기 기계적 분쇄 또는 해쇄는 건식 또는 습식 조건 하에서 실시할 수 있다.
- [25] 건식은 말 그대로 분말(분체) 상태에서 입자를 작게 만드는 것이고, 습식은 분체와 희석제(액상)를 혼합한 상태에서 입자를 작게 만드는 것을 의미한다.
- [26] 바람직하게는, 상기 기계적 분쇄 또는 해쇄는 밀링 공정으로 수행할 수 있다. 밀링 공정은 비즈밀(beads mill), 고에너지 볼밀(high energy ball mill), 유성 볼밀(planetary ball mill), 교반 볼밀(stirred ball mill), 진동 밀(vibration mill) 등을 이용하여 수행될 수 있다. 비즈밀이나 볼밀은 실리콘과 반응하지 않는, 화학적으로 불활성인 재질로 된 것을 사용하며, 예를 들어 지르코니아 재질로 된 것을 사용할 수 있다. 비즈밀 또는 볼밀의 사이즈는 예를 들어 0.03 내지 10mm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [27] 밀링 공정 시간은 사용되는 실리콘계 입자의 사이즈, 얻고자 하는 최종 입자 사이즈, 및 밀링 공정시 사용하는 비즈밀 또는 볼밀의 사이즈 등을 고려하여 적절한 시간 동안 수행될 수 있으며, 예를 들어 0.1 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.
- [28] 상기 기계적 분쇄 또는 해쇄 입자를 음극 활물질로 이용할 경우, 2차입자의 평균입경(D_{50})이 1 내지 $15\mu\text{m}$ 인 것이 좋다. 상기 범위를 벗어나는 경우 음극합제밀도 저하 및 고속 음극 도포공정성 저해의 위험성을 낮출 수 있다. 상기 평균입경은 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정에서의 체적평균값 D_{50} (즉, 누적 체적이 50%가 될 때의 입자직경 또는 메디안 직경)으로서 측정한 값을

나타낸다.

- [29] 상기 분쇄 또는 해쇄 과정에서 공정시간이 길어질 경우, Si 입자의 표면 산화를 억제할 수 있는 희석제(액상)를 도입할 수 있다. 상기 희석제는 새롭게 노출되는 분쇄 혹은 해쇄면을 공기 중 산소로부터 보호하여 규소 입자의 표면 산화를 억제할 수 있다. 상기 희석제(액상)로는 점도가 작은 유기계 용매 등이 사용될 수 있다. 특히 상기 희석제의 점도는 중량% 500mpa·s 이하로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 희석제의 점도가 500mpa·s 이상일 경우 분쇄 운동에너지가 희석제에 흡수되어 규소 입자의 분쇄 및 해쇄효과가 낮아진다.
- [30] 전식 혹은 습식 분쇄 및 해쇄 공정시간이 길어지게 되면 공기 중 산소에 노출되는 시간이 길어져 산화 억제 효과가 미비하고, 습식 분쇄 및 해쇄시간이 10시간을 초과하는 경우 전지 특성을 저해할 우려가 있다.
- [31] 상기 결정질 및 비결정질 규소 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 미립자상 실리콘은 FBR(fluidized bed reactor)법을 이용한 실리콘 제조 생산물로서 얻어질 수 있다. 이러한 제조 생산물은 내부온도 400°C이상의 유동층 반응기 내에 아르곤 기류 하에서 다결정 실리콘 미립자(seed)를 도입하고, 모노실란을 송입한 후, 상기 모노실란의 열분해 반응에 의해 제조된 비정질 실리콘 1차 입자와 상기 시드가 성장한 결정성 실리콘 1차 입자가 혼합 성장하여 응집된 혼상 실리콘 2차 입자이며, 이를 분급기(닛신엔지니어링사제 TC-15)로 분급하여, $D_{50}=10\mu\text{m}$ 인 실리콘 분말을 얻어 이용한다.
- [32] 상기 실리콘 2차 입자는 BET(Branner, Emmett & Teller) 측정에 의한 비표면적이 $2\text{m}^2/\text{g} \sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하며, 상기 비표면적이 $2\text{m}^2/\text{g}$ 미만일 경우 리튬 이온과 반응면적이 줄어들어 반응성이 저하될 우려가 있고, $50\text{m}^2/\text{g}$ 을 초과할 경우 집전성을 유지하기 위한 바인더 소요량의 증가와 리튬 2차 전지용 음극 제조특성의 저하로 초기효율 및 사이클 특성이 모두 악화될 우려가 있다.
- [33] 본 발명은 상기 제조된 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [34] 전극 집전체 위에 상기 제조된 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 형성하여 리튬 이차 전지용 음극을 제조한다.
- [35] 전극 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스 강, 티타늄 박, 니켈 발포체, 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [36] 또한, 활물질층에는 상기 음극 활물질과 함께 바인더 및 선택적으로 도전제가 포함된다. 상기 바인더로는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스타이렌부타다이엔러버(SBR), 폴리이미드, 폴리아크릴릭산(Polyacrylic acid), 폴리메틸메타그릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 스티렌부타다이엔러버(SBR), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 및 수용성 폴리아크릴산(PAA) 등을 사용할 수 있으나 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [37] 상기 도전제로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙,

- 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [38] 상기와 같은 구성을 갖는 음극은 음극 활물질, 선택적으로 도전제 및 바인더를 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이나 유기 용제 또는 물 등의 용매에 분산시켜 슬러리 조성물을 제조하고, 전극 집전체에 도포하여 건조, 압연하여 제조할 수 있다.
- [39] 리튬 이차전지는 상기 음극활물질을 포함하는 음극; 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극; 세퍼레이터; 및 비수성 유기 용매 및 리튬염을 포함하는 전해질을 포함할 수 있다. 이 경우 양극, 세퍼레이터 및 전해질 등의 재료 및 전지 형상 등은 한정되지 않는다.
- [40] 이하, 실시예들을 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.
- [41] 실시예 1
- [42] FBR법을 이용 폴리실리콘과 실란류 가스의 열분해를 통해 얻은 비정질 및 결정질 혼상실리콘 생산물(D₅₀ 9.9 μ m)을 내부용적이 100ml인 유성볼밀(Planetary ball-mill)에서 5mm 크기의 비즈를 이용하여 30분 동안 건식 분쇄하여 D₅₀ 7.7 μ m인 실리콘 입자를 수득하였다.
- [43] 상기 얻어진 실리콘 입자와 인조흑연 도전제, 폴리이미드 바인더를 40 : 45 : 15의 중량비로 준비하였다. 바인더를 혼합기(Thiky mixer)를 사용하여 용매인 NMP(N-methylpyrrolidone, 99%, Aldrich Co.)에 10 분간 용해시킨 후, 분쇄입자와 도전제를 넣고 15분간 교반하여 균질한 슬러리를 얻었다.
- [44] 상기 제조된 슬러리를 구리호일에 블레이드를 이용하여 바른 후, 110°C 오븐에서 20분 건조하여 용매를 증발시킨 다음, 롤 프레스를 사용해 압착하였다. 제조된 음극을 120°C 진공오븐에서 12시간 동안 건조하였다. 양극은 리튬 금속 호일을 사용하였다. 상기 건조된 음극을 지름 1.6cm 크기로 자른 후, 상기 제조된 양극, 및 1M LiPF₆가 에틸렌카보네이트(EC)/에틸 메틸 카보네이트(EMC)/디메틸카보네이트 (v/v = 25/35/40) 및 비닐렌 카보네이트(VC, 2 중량%)에 녹아있는 용액을 전해질로 사용하여 코인형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [45] 실시예 2
- [46] FBR법을 이용 폴리실리콘과 실란류 가스의 열분해를 통해 얻은 비정질 및 결정질 혼상실리콘 생산물(D₅₀ 9.9 μ m)을 내부용적이 100ml인 유성볼밀(Planetary ball-mill)에서 5mm 크기의 비즈를 이용하여 30분 동안 1차 건식 분쇄하고, 3mm 크기의 비즈로 30분 2차 분쇄하고, 1mm 크기의 비즈로 30분 3차 건식분쇄하여 D₅₀ 2.1 μ m인 실리콘 입자를 수득하였다.
- [47] 상기 얻어진 실리콘 입자를 음극 활물질로 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [48] 실시예 3

- [49] FBR법을 이용 폴리실리콘과 실란류 가스의 열분해를 통해 얻은 비정질 및 결정질 혼상실리콘 생산물(D_{50} $9.9\mu\text{m}$)을 내부용적이 150ml인 비즈밀(Beads-mill)에 습식회석제로 NMP(N-methylpyrrolidone, 99%, Aldrich Co.)를 사용, 5mm 크기의 비즈를 이용하여 15분 동안 1차 습식분쇄하여 D_{50} $1.8\mu\text{m}$ 인 실리콘 입자를 수득하였다.
- [50] 상기 얻어진 실리콘 입자를 음극 활물질로 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [51] 비교예 1
- [52] FBR법을 이용 폴리실리콘과 실란류 가스의 열분해를 통해 얻은 비정질 및 결정질 혼상실리콘 생산물(D_{50} $9.9\mu\text{m}$)을 음극 활물질로 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [53] <입도분포 분석>
- [54] 실시예 1, 실시예 2에서 얻어진 실리콘 입자의 SEM 사진을 각각 도 1, 2 및 도 3, 4에 나타내었다. 비교예 1에서 사용한 추가 분쇄되지 않은 실리콘 입자의 SEM 사진을 도 5, 6에 나타내었다.
- [55] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3에서 얻어진 실리콘 입자의 분쇄시간 및 입도 분포 분석결과를 하기의 표 1에 나타내었다.
- [56] 표 1

[Table 1]

	분쇄시간	$D_{10}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{90}(\mu\text{m})$	비표면적 BET(m^2/g)
실시예1	30분	1.13	7.70	17.19	4.64
실시예2	90분	0.41	2.05	4.68	6.45
실시예3	15분	0.35	1.8	5.5	7.01
비교예1	-	1.46	9.9	21.31	3.72

- [57] <전지특성 평가>
- [58] 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제작한 코인형 리튬 이차전지는 25°C 항온조에 24시간 방치한 후, 이차전지 충·방전 시험장치(Toyo System사)를 사용하고, 테스트 셀의 전압영역을 0.02V-1.5V로 설정, CC/CV모드로 0.05C로 충·방전을 1회 진행하고 충전용량 및 초기 충·방전 효율을 구했다. 첫 사이클 이후에는 CC(Constant Current)/CV(Constant Voltage)모드 0.5C의 전류로 충·방전하여 20사이클 반복했다.
- [59] 1차 충전용량에 대한 방전용량의 비를 초기효율로 평가하고, 20cycle 진행시

용량 유지율을 평가하여 하기의 표 2에 나타내었다.

[60] 표 2

[Table 2]

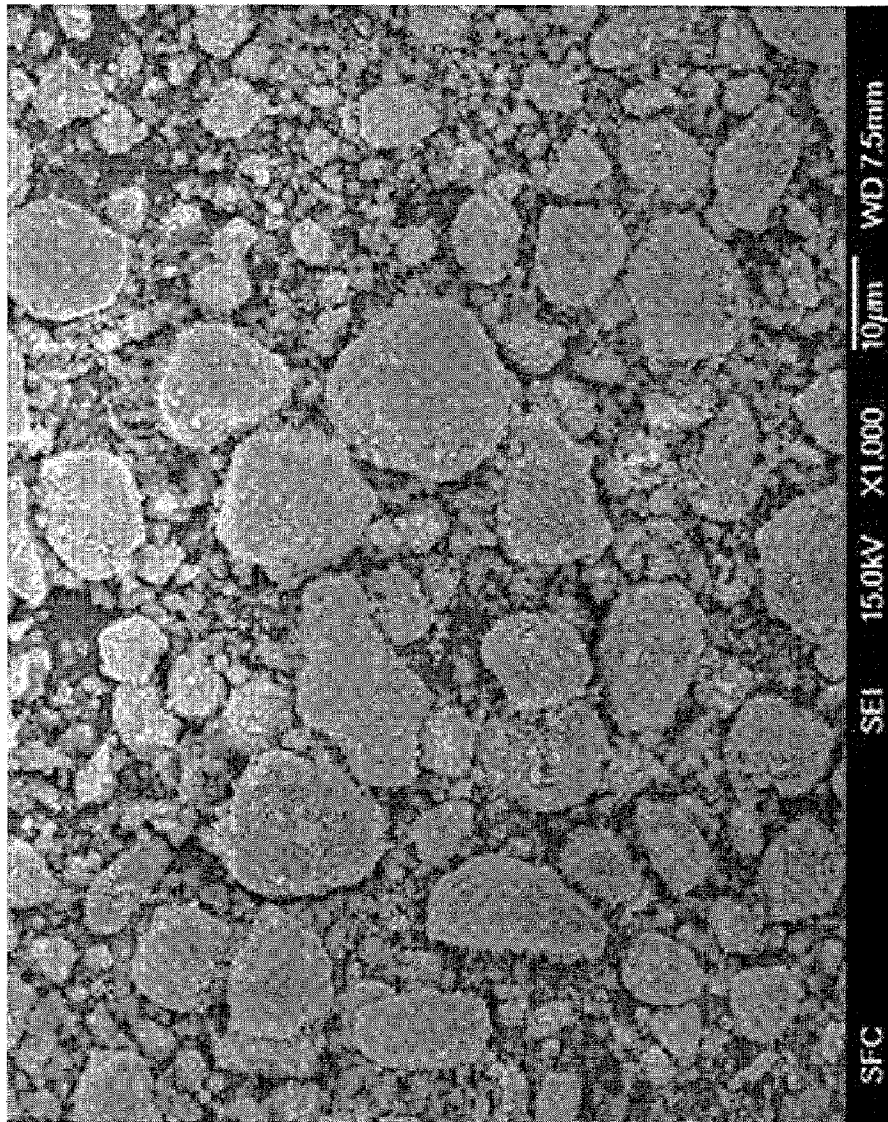
	초기 효율(%)	방전용량(m Ah/cc)	충전용량(m Ah/cc)	20cycle용량유 지율(%)	D ₅₀ (μm)
실시예 1	85.8	1468	1711	73.4	7.70
실시예 2	85.2	1508	1771	71.7	2.05
실시예 3	86.0	1505	1750	72.8	1.80
비교예 1	84.1	1340	1594	59.8	9.95

[61] 상기 표 1에 나타나 있듯이, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 실리콘 분쇄입자는 초기효율이 비교예 1과 유사하며, 특히 분쇄과정을 거치지 않은 비교예 1과 비교하여 월등히 우수한 사이클 수명 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 초기효율은 짧은 건식/습식 분쇄공정으로 입자의 표면 산화를 최소화시킬 수 있었음을 나타내며, 수명특성의 향상은 적절한 크기로 분쇄된 실리콘 입자의 비표면적 증가에 의해 전극내 도전제와의 접촉 면적이 증대되어 계면 저항을 낮게 유지할 수 있었기 때문이다.

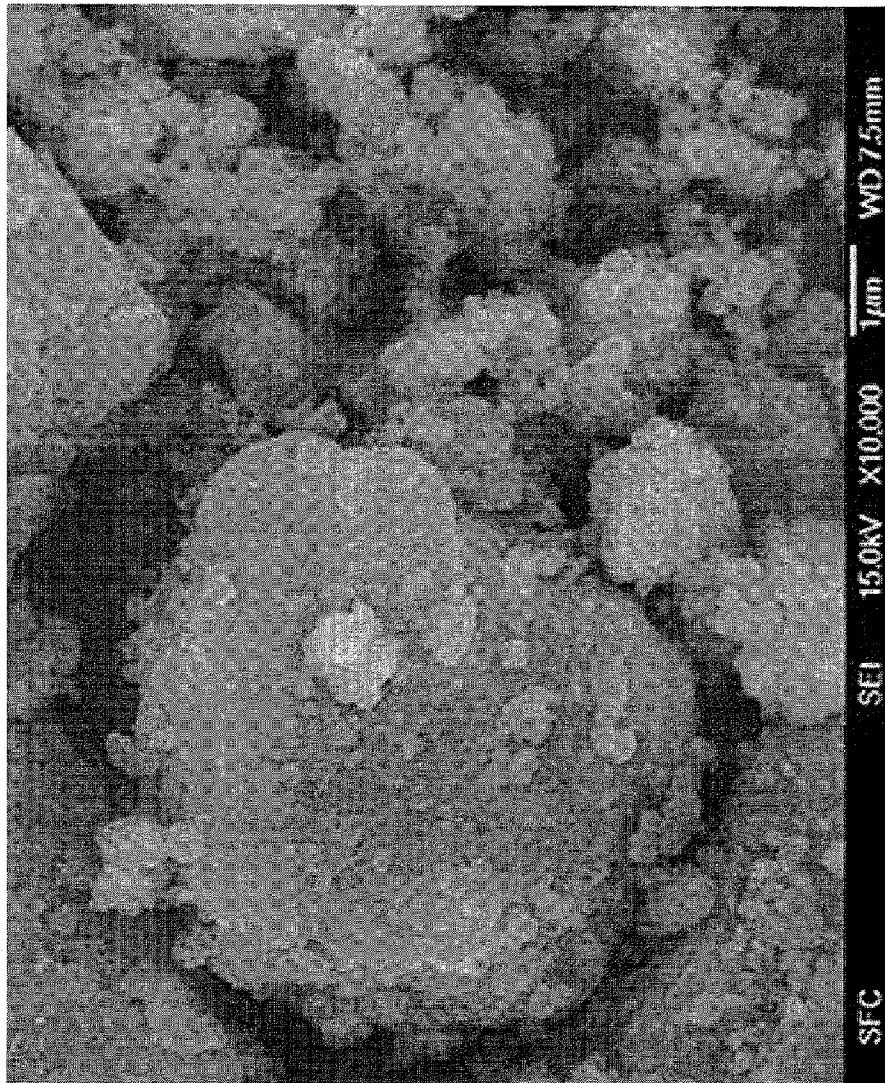
청구범위

- [청구항 1] 결정질 및 비결정질 Si 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 미립자상 실리콘을 건식 또는 습식 조건 하에서 기계적 분쇄 또는 해쇄하여 제조되는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 기계적 분쇄 또는 해쇄는 밀링 공정에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 밀링 공정은 비즈밀 또는 볼밀을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 기계적 분쇄 또는 해쇄 후 음극 활물질 입자의 평균입경(D_{50})이 1 내지 $15\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 기계적 분쇄 또는 해쇄 과정에 Si 입자의 표면 산화를 억제하는 첨가제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 첨가제는 콜타르 피치인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 결정질 및 비결정질 규소 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 미립자상 실리콘은 FBR법을 이용한 실리콘 제조 생산물로 얻어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 9] 제8항에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지.

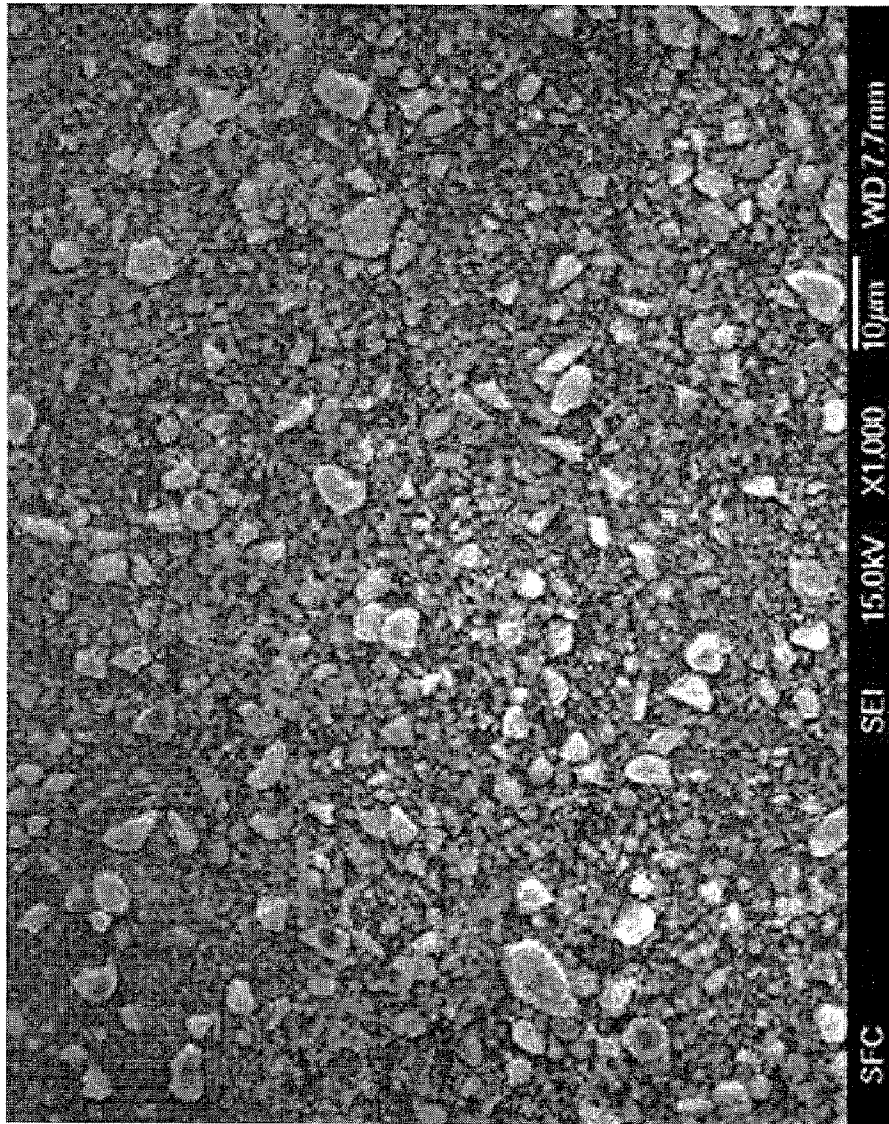
[Fig. 1]



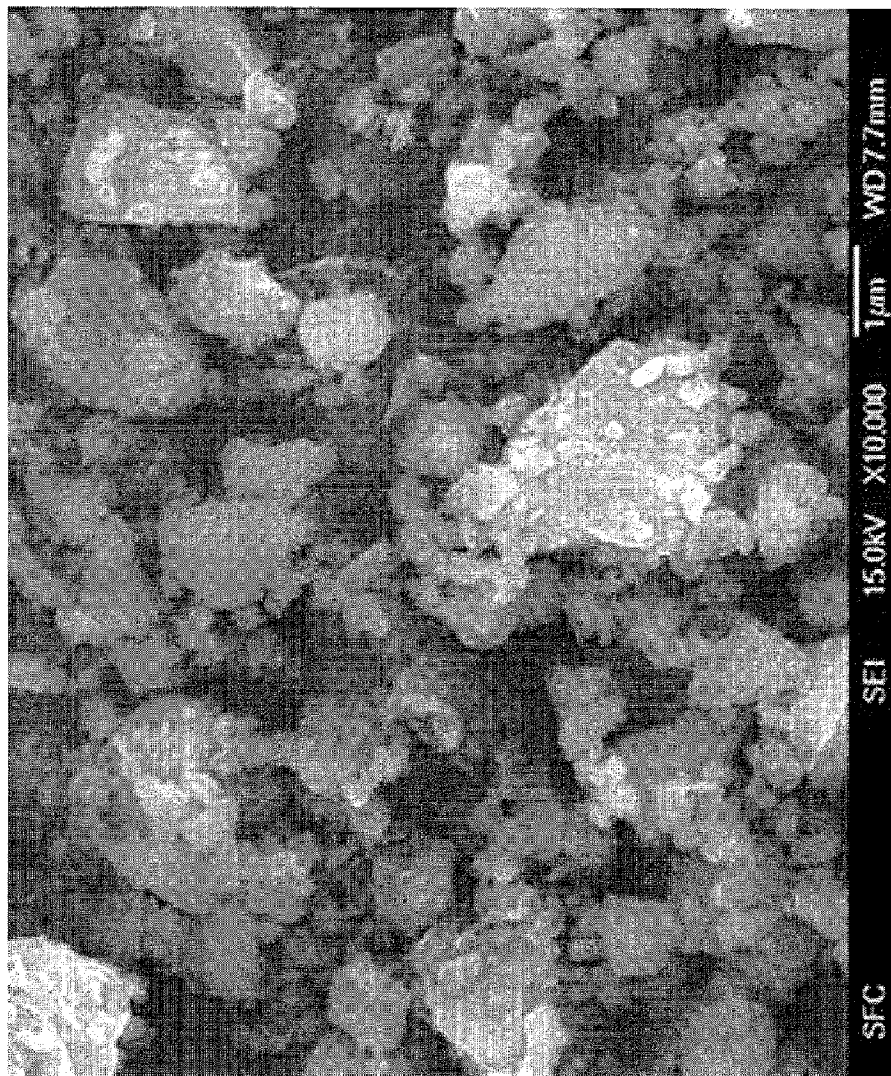
[Fig. 2]



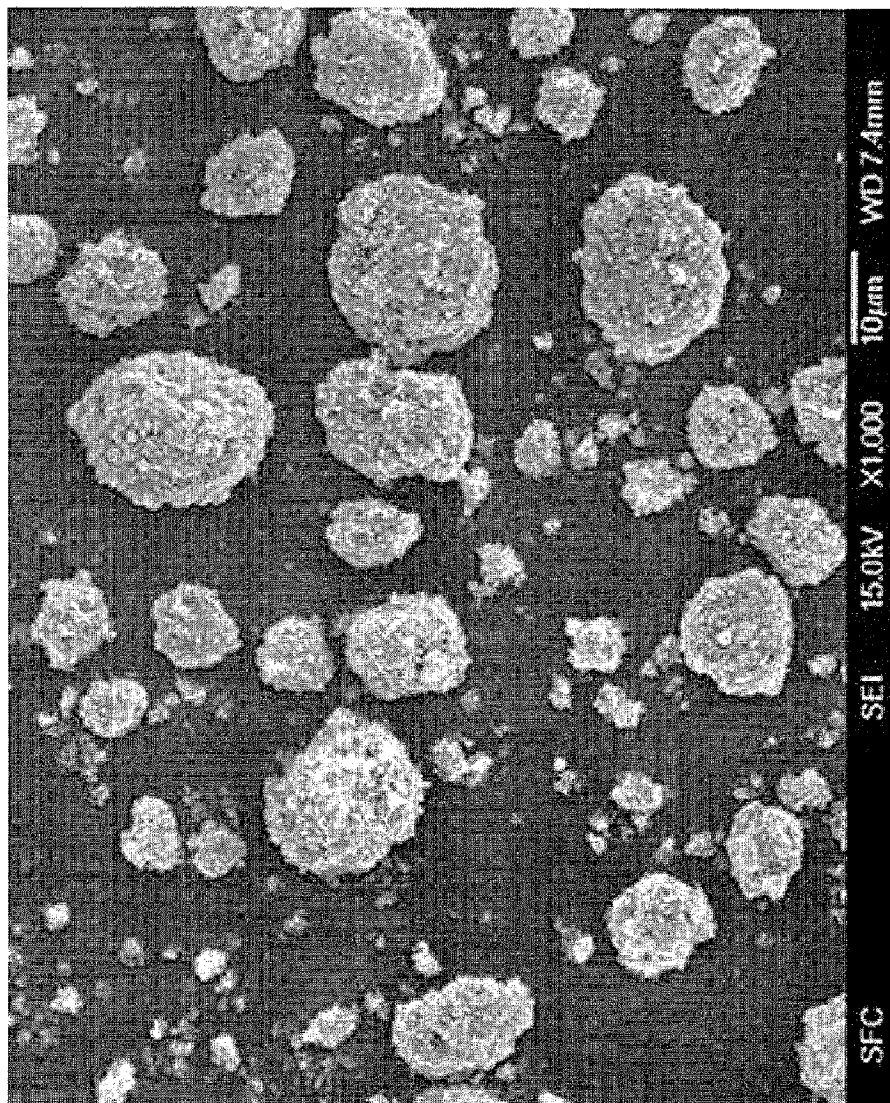
[Fig. 3]



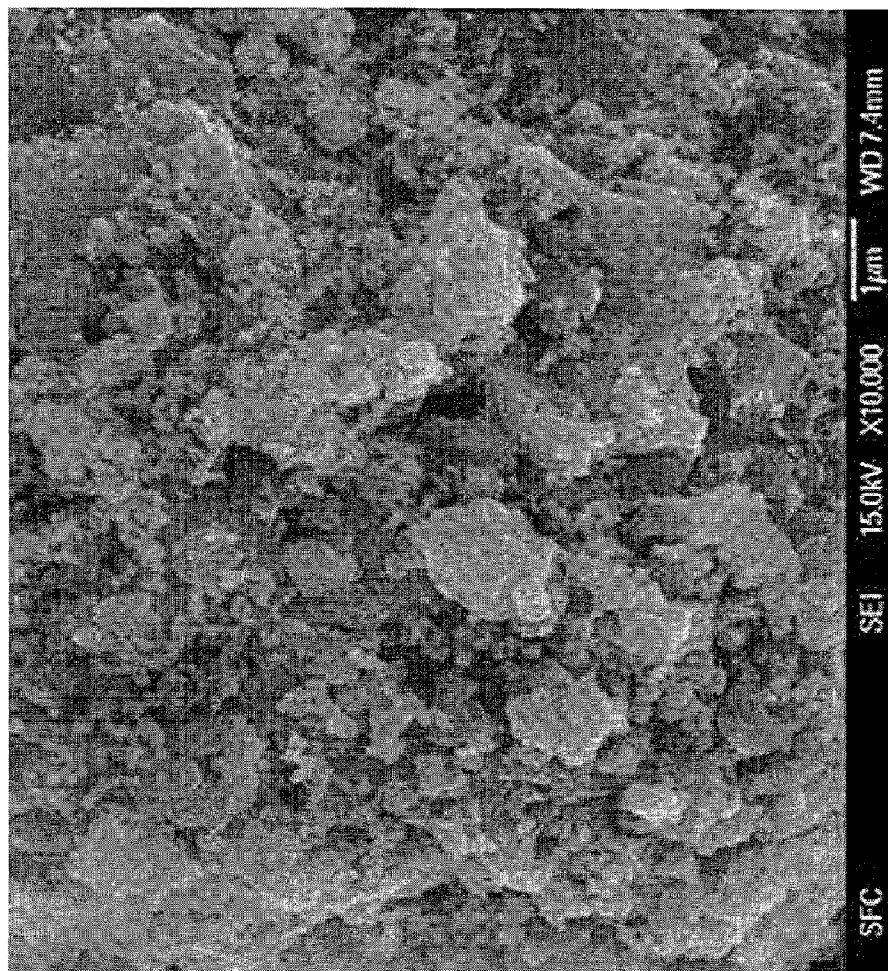
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/007836**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/583(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/38; H01M 4/525; H01M 4/48; H01M 10/05; H01M 10/0565; H01M 4/02; H01M 4/04; H01L 21/24; H01M 4/583; H01M 10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium secondary battery, negative active material, silicon, silicon, pulverization**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0113749 A (ROUTE JJ CO., LTD) 16 October 2013 See paragraphs [0027], [0041]-[0042].	1-9
A	JP 2005-310476 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 04 November 2005 See claims 1-30.	1-9
A	WO 2013-025707 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 21 February 2013 See claims 1-19.	1-9
A	KR 10-2012-0129926 A (HITACHI MAXELL ENERGY, LTD.) 28 November 2012 See claims 1-16.	1-9
A	KR 10-2002-0088056 A (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 25 November 2002 See claims 1-20.	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

15 DECEMBER 2014 (15.12.2014)

Date of mailing of the international search report

15 DECEMBER 2014 (15.12.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/007836

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0113749 A	16/10/2013	WO 2013-151197 A1	10/10/2013
JP 2005-310476 A	04/11/2005	NONE	
WO 2013-025707 A1	21/02/2013	EP 2745341 A1	25/06/2014
		KR 10-2014-0052015 A	02/05/2014
		US 2014-220347 A1	07/08/2014
KR 10-2012-0129926 A	28/11/2012	US 2012-0321948 A1	20/12/2012
		WO 2011-105126 A1	01/09/2011
		WO 2011-105126 A1	01/09/2011
KR 10-2002-0088056 A	25/11/2002	JP 2002-343742A	29/11/2002
		US 2002-0168853 A1	14/11/2002
		US 2003-0104694 A1	05/06/2003
		US 6534871 B2	18/03/2003
		US 6720258 B2	13/04/2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/583(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/38; H01M 4/525; H01M 4/48; H01M 10/05; H01M 10/0565; H01M 4/02; H01M 4/04; H01L 21/24; H01M 4/583; H01M 10/052

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬이차전지, 음극 활물질, 규소, 실리콘, 분쇄

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0113749 A (주식회사 루트제이제이) 2013년 10월 16일 단락 [0027], [0041]-[0042] 참조.	1-9
A	JP 2005-310476 A (미즈비시 중공업 주식회사) 2005년 11월 04일 청구항 1-30 참조.	1-9
A	WO 2013-025707 A1 (다우코닝 주식회사) 2013년 02월 21일 청구항 1-19 참조.	1-9
A	KR 10-2012-0129926 A (히다치 막셀 에너지 가부시카이가야) 2012년 11월 28일 청구항 1-16 참조.	1-9
A	KR 10-2002-0088056 A (샤프 가부시카이가야) 2002년 11월 25일 청구항 1-20 참조.	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일
2014년 12월 15일 (15.12.2014)

국제조사보고서 발송일
2014년 12월 15일 (15.12.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
신주철
전화번호 +82-42-481-8656



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0113749 A	2013/10/16	WO 2013-151197 A1	2013/10/10
JP 2005-310476 A	2005/11/04	없음	
WO 2013-025707 A1	2013/02/21	EP 2745341 A1	2014/06/25
		KR 10-2014-0052015 A	2014/05/02
		US 2014-220347 A1	2014/08/07
KR 10-2012-0129926 A	2012/11/28	US 2012-0321948 A1	2012/12/20
		WO 2011-105126 A1	2011/09/01
		WO 2011-105126 A1	2011/09/01
KR 10-2002-0088056 A	2002/11/25	JP 2002-343742A	2002/11/29
		US 2002-0168853 A1	2002/11/14
		US 2003-0104694 A1	2003/06/05
		US 6534871 B2	2003/03/18
		US 6720258 B2	2004/04/13